

REPUBLICA ARGENTINA



Ministerio de Economía
y Obras y Servicios Públicos
Instituto Nacional de la Propiedad Industrial



CERTIFICADO DE DEPOSITO

ACTA N° P 02 01 04441

El Comisario de la Administración Nacional de Patentes, certifica que con fecha 19 de NOVIEMBRE de 2002 se presentó a nombre de ATANOR S.A., con domicilio en BUENOS AIRES, REPUBLICA ARGENTINA (AR).

una solicitud de Patente de Invención relativa a: “UNA FORMULACION HERBICIDA SOLIDA DE N-FOSFONOMETILGLICINA, BAJO LA FORMA DE POLVO, GRANULOS O ESCAMAS, SOLUBLE O DISPERSABLE EN AGUA, Y EL PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DICHA COMPOSICION”.

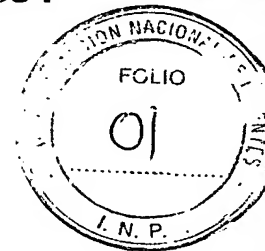
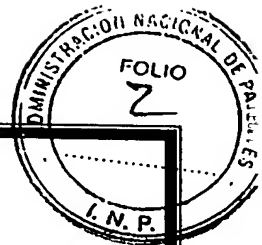
cuya descripción y dibujos adjuntos son copia fiel de la documentación depositada en el Instituto Nacional de la Propiedad Industrial.

Se certifica que lo anexado a continuación en fojas DIECINUEVE es copia fiel de los registros de la Administración Nacional de Patentes de la República Argentina de los documentos de la solicitud de Patentes de Invención precedentemente identificada.

A PEDIDO DEL SOLICITANTE Y DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO EN LA CONVENCION DE PARIS (LISBOA 1958), APROBADO POR LEY 17.011, EXPIDO LA PRESENTE CONSTANCIA DE DEPOSITO EN BUENOS AIRES, REPUBLICA ARGENTINA, A LOS CINCO DIAS DEL MES DE SEPTIEMBRE DE 2003.


Dr. EDUARDO R. ARIAS
SUBCOMISARIO
Administración Nacional de Patentes

Caso No. 19854

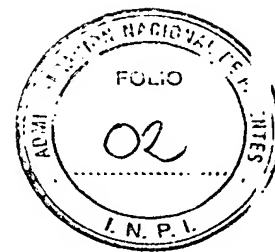


Memoria Descriptiva
de solicitud de
Patente de Invención
relativa a:

**UNA FORMULACIÓN HERBICIDA SÓLIDA DE N-
FOSFONOMETILGLICINA, BAJO LA FORMA DE POLVO, GRANULOS O
ESCAMAS, SOLUBLE O DISPERSABLE EN AGUA, Y EL
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DICHA COMPOSICION**

A favor de:

ATANOR S.A.



UNA FORMULACIÓN HERBICIDA SÓLIDA DE N-FOSFONOMETILGLICINA, BAJO LA FORMA DE POLVO, GRANULOS O ESCAMAS, SOLUBLE O DISPERSABLE EN AGUA, Y EL PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DICHA COMPOSICION

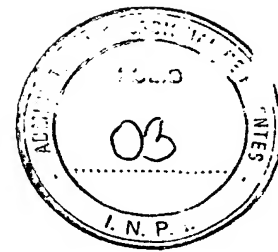
ANTECEDENTES Y CAMPO DE LA INVENCION

El Glifosato (N-Fosfonometilglicina) es un ácido orgánico poco soluble en agua (12 g/L) que posee una eficaz actividad herbicida.

Dicho compuesto generalmente se formula como una solución concentrada de sal soluble de monoisopropilamonio en agua. Sin embargo también puede formularse como sal de amonio, sodio o de potasio.

Existen numerosos antecedentes en la literatura de patentes que describen los métodos para preparar dichas formulaciones y los resultados que se obtienen con estas en el control de malezas (ver, a título de ejemplo, las patentes US 3,799,758 y US 4,405,531 concedidas el 26/3/74 y el 20/9/83, respectivamente).

El Glifosato también se puede preparar como una formulación herbicida sólida (en polvo, gránulos o escamas), siendo en la actualidad la forma de preparación preferida de este herbicida debido a que dicha forma sólida presenta numerosas ventajas con respecto a la formulación líquida, entre las cuales se pueden mencionar la economía de costos en los envases, la facilidad de almacenamiento y transporte del producto y, además, la



posibilidad de preparar las formulaciones herbicidas con mayores concentraciones del principio activo.

Dichas formulaciones sólidas han sido descritas, por ejemplo, en las patentes japonesas JP 62175408 y JP 62175408, y en las europeas EP 0 255 760, EP 0 204 146 y EP 0 206 537.

Las patentes US 5,872,078 y US 6,228,807 se refieren, a su vez, a la formulación de gránulos de Glifosato mediante la utilización de surfactantes o tensioactivos que son líquidos a 25° C.

En las patentes US 5,612,285 y US 5,693,593 se describen, además, las mismas formulaciones que contienen el surfactante líquido a 25° C pero a las que se agrega un agente de extrusión (que es un polialquilenglicol en el cual el óxido alquilénico es óxido de etileno, propileno o butileno, teniendo dicho polialquilenglicol un PM comprendido entre 1000 y 15000).

La patente US 5,750,468 menciona, además, el uso de eteraminas como humectantes para los gránulos de Glifosato.

Por último, la patente US 6,051,533 utiliza, como surfactante, un alquilamina etoxilada y un copolímero de bloque siliconado.

Los antecedentes mencionados previamente a título de ejemplo, son representativos de la preparación de formulaciones herbicidas sólidas mediante técnicas de vía húmeda.

Uno de estos métodos comprende mezclar los ingredientes con agua y luego rociar y secar la suspensión para obtener el producto en forma de polvo o gránulos.

Otro método para preparar dichas formulaciones granuladas comprende mezclar los ingredientes con agua, secar la masa en un tambor de rodillos

para escamas y luego moler la composición en escamas hasta obtener la composición granular.

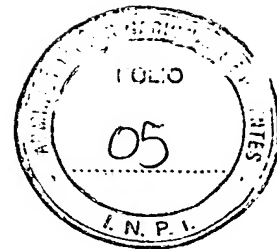
Otro método para preparar las formulaciones granuladas comprende mezclar el Glifosato y la base, por ejemplo bicarbonato de amonio, agregar agua, cristalizar, centrifugar, mezclar con el surfactante y secar el producto granulado.

Finalmente, otro método conocido para preparar una formulación granular involucra llevar a cabo la reacción de los ingredientes en un lecho fluido de secado utilizando una torta húmeda de Glifosato, o Glifosato húmedo que contenga un mínimo de humedad para permitir la fase de neutralización del proceso, y luego completar el secado para obtener el producto granulado.

Todas estas técnicas por vía húmeda presentan, sin embargo, dificultades y desventajas que podrían resumirse en los siguientes puntos:

- Utilización de equipos costosos,
- Elevado gasto energético,
- Dificultades técnicas para manipular el Glifosato húmedo,
- Múltiples etapas operativas hasta llegar al producto final.

La Solicitante se ha propuesto solucionar las dificultades y desventajas del arte anterior proponiendo un nuevo procedimiento para preparar una novedosa formulación herbicida sólida, seca, bajo la forma de polvo, gránulos o escamas, soluble o dispersable en agua, que contiene el Glifosato bajo la forma de una de sus sales hidrosolubles y que comprende además uno o más agentes tensioactivos que son sólidos a temperatura



ambiente, es decir en torno a los 25° C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Por tanto, la invención se refiere, en primer término, a una formulación herbicida sólida, seca, bajo la forma de polvo, gránulos o escamas, que contiene una sal hidrosoluble de Glifosato (N-fosfonometilglicina), y que contiene además, 5 % a 30%, en peso, de uno o más tensioactivos, hidrosolubles y compatibles con el Glifosato, que son sólidos a temperatura ambiente, es decir, a aproximadamente 25° C.

La invención también se refiere a un método por vía seca para preparar dichas formulaciones.

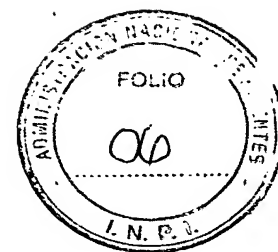
El proceso para preparar las formulaciones herbicidas sólidas de la presente invención comprende, esencialmente, las siguientes etapas:

- a) Glifosato + agente básico de neutralización -----> sal hidrosoluble de Glifosato,
- b) sal de Glifosato + agente humectante sólido -----> polvo, gránulos o escamas,

siendo posible llevar a cabo ambas etapas en forma sucesiva o simultánea.

El uso de uno o más tensioactivos, que son sólidos a 25° C, durante el proceso de preparación del producto final reúne las siguientes ventajas:

- a) Cuando se mezclan el tensioactivo sólido con el Glifosato y el agente de neutralización se obtiene rápida y fácilmente un producto



homogéneo con el consiguiente ahorro energético;

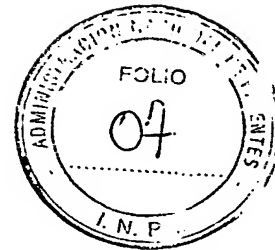
- b) El tensioactivo puede ser agregado durante la etapa de neutralización de modo que el proceso puede llevarse a cabo en una etapa; y
- c) El agente tensioactivo puede actuar como agente de extrusión si se desea procesar la mezcla final en un aparato de extrusión.

La neutralización del Glifosato se puede realizar con amoníaco gaseoso, hidróxido de amonio, potasio o sodio; bicarbonatos, carbonatos o sulfatos de amonio, potasio o sodio.

Además, durante el proceso de preparación se pueden agregar a la mezcla, de manera opcional, un agente sinérgico, un co-herbicida, un colorante, un inhibidor de corrosión, un agente espesante, un dispersante, un secuestrante de iones calcio y magnesio y un agente antiespumante .

Los agentes tensioactivos que son sólidos a 25° C se eligen entre aquellos compuestos que pertenecen a las siguientes familias químicas:

- Alcanolamidas
- Alquil aril sulfonatos
- Aminas y amidas sulfonatadas
- Alquilfenoles etoxilados
- Alcoholes carboxilados
- Acidos grasos etoxilados
- Alcoholes etoxilados
- Alcoholes sulfatados



- Derivados de Azucar y Glucosa
- Derivados de Sorbitol
- Esteres fosfatos
- Imidazolina y sus derivados
- Lecitina y sus derivados
- Lignina y sus derivados
- Polímero block (óxido de etileno y de propileno)
- Sulfatos de alcoholes etoxilados
- Sulfatos de ácidos grasos
- Sulfonatos de naftaleno y alquilnaftaleno
- Sulfonatos de dodecil y tridecibencenos
- Tauratos y sus derivados

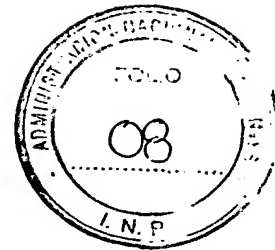
DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LAS FORMULACIONES DE LA INVENCION

1- Preparación de la sal hidrosoluble

Se cargan en una amasadora, mezcladora (o similar), el Glifosato y la base, preferentemente bicarbonato de amonio. El agregado se realiza lentamente a temperatura ambiente, amasando o mezclando los mismos.

El punto final se puede determinar cuantificando la liberación de dióxido de carbono y por la determinación del pH del producto final, que debe estar comprendido entre 3,9 y 4,2.

Durante la neutralización, la mezcla se humidifica hasta un valor comprendido entre 5 y 10 %, en peso, debido al agua que se desprende



durante el transcurso de la neutralización.

2- Agregado del tensioactivo

El, o los tensioactivos sólidos a 25° C, se agregan mezclándolos con la sal hidrosoluble del Glifosato durante el tiempo necesario para obtener una mezcla homogénea.

Trabajando con tensioactivos sólidos, las etapas de neutralización y agregado del humectante se pueden realizar simultáneamente.

3- Granulación

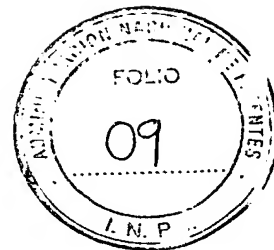
La granulación puede realizarse por extrusión o sistema pan (platos giratorios).

Durante la granulación se observa que el uso de uno o más tensioactivos sólidos favorece la misma debido a que se obtiene una masa fácil de manejar, a diferencia del producto que se obtiene cuando se utiliza un humectante líquido el cual produce una masa pegajosa muy difícil de trabajar o manipular.

4- Secado

Los gránulos obtenidos, que poseen aproximadamente entre 5 y 10 %, en peso, de humedad, pueden secarse en un secadero de lecho estático, en bandeja o cinta transportadora o en un secadero dinámico (de lecho fluido) hasta valores de humedad $\leq 0,5$ %, en peso.

También puede secarse la mezcla después del agregado de los tensioactivos y moler la mezcla seca para obtener un polvo soluble.



EJEMPLOS DE PREPARACION

Ejemplo 1

Se carga en una amasadora circular con dos rolos giratorios:

Glifosato ácido (título: 92,6 %, base húmeda).....= 574 g

Bicarbonato de amonio.....= 250 g

Atplus UCL 1007 (Uniquema).....= 194 g

(Alcohol etoxilado soportado en urea)

El agregado del Glifosato y del bicarbonato se realiza en forma alternada durante 15 minutos a temperatura ambiente.

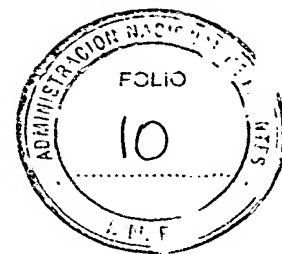
Finalizado el agregado, se continua la agitación de la mezcla durante 30 minutos a fin de asegurar la neutralización completa.

Luego se agrega el tensioactivo sólido ATPLUS UCL 1007 y la mezcla se amasa durante 10 minutos.

La masa obtenida se extruda en un extrusor a tornillo de media presión y placas perforadas intercambiables para el diámetro de granos requeridos, de caudal regulable por variación de velocidad del tornillo alimentador. Los gránulos obtenidos se secan en una cinta transportadora a 50° C hasta un contenido de humedad $\leq 0,5$ %, en peso.

Ejemplo 2

Se cargan en una amasadora:



Glifosato (título: 92,6 %, base húmeda).....= 1148 g

Bicarbonato de amonio.....= 498 g

MYRS 49P (Uniquema).....= 388 g

(éster de polioxietileno de ácido graso)

La neutralización se realiza simultáneamente con el agregado del tensioactivo, monitoreando la reacción por la liberación de dióxido de carbono con un analizador de dióxido de carbono Abiss CM 12P.

La masa obtenida se escama y se seca en estufa a 50° C hasta un valor de humedad $\leq 0,5$ %, en peso.

Ejemplo 3

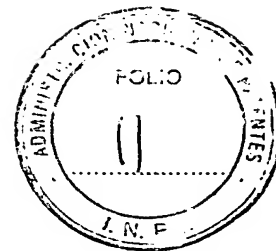
En un balón de 2 L provisto con agitación mecánica se cargan en forma alternada:

Glifosato (título: 90,6 %, base húmeda).....= 293 g

Bicarbonato de amonio.....= 125 g

Gerpon SDS (Rhodia).....= 97 g

(dioctilsulfosuccinato de sodio)



Completada la neutralización, la mezcla se extruda y se seca en estufa a 50° C hasta un contenido de humedad $\leq 0,5$ %, en peso.

Ejemplo 4

Se realizó en las mismas condiciones que el ejemplo 1 pero se utilizó como humectante el Geroxon T-77 (metiloleilaurato de sodio) de Rhodia .

EJEMPLOS DE APLICACIÓN (DE CAMPO)

A fin de evaluar la actividad herbicida de las formulaciones de la invención, se llevaron a cabo ensayos en un campo de la provincia de La Pampa (Argentina) en un suelo con las siguientes características:

Antecesor: rastrojo de girasol.

Labranzas: siembra convencional.

Datos del suelo: M.O. (materia orgánica) = 1,64 %, en peso; pH = 6,37.

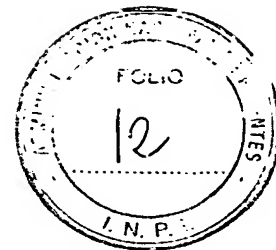
Temperatura ambiente: 2,7° C.

Humedad relativa: 83 %.

Modo de aplicación del herbicida: mochila manual, picos tipo “flodd jet”, 100 Litros/hectárea.

El experimento se realizó en bloques al azar con 3 repeticiones.

Malezas presentes: cardo pendiente (*Cardus nutans*), apio cimarrón (*Ammi majus*), mostacillas (*Hirschfeldia incana*), abrepuño amarillo (*Centáurea solstitialis*), lamium (*Lamium amplexicaule*) y lengua vaca (*Rumex sp.*).



Análisis químico del agua utilizada en los ensayos:

pH.....	8,80
Carbonatos.....	150,70 ppm
Bicarbonatos.....	316,20 ppm
Bicarbonatos de sodio.....	435,40 ppm
Calcio.....	2,00 ppm
Magnesio.....	1,68 ppm
Sodio.....	402,50 ppm
Dureza (como CaCO ₃).....	12,00 ppm

Se analizó la eficacia herbicida de tres formulaciones granuladas de glifosato, denominadas A, B y C, teniendo la siguiente composición:

Granulado A: Glifosato de (mono)amonio 74,7 %, Tensioactivo líquido (a 25° C): 25,3 %.

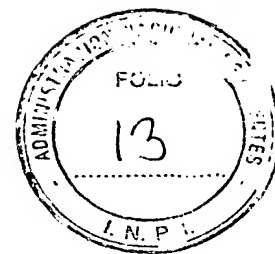
Esta formulación A corresponde a una formulación del arte previo utilizada con fines comparativos.

Formulaciones de la invención:

Granulado B: Glifosato de (mono)amonio 75 %, ATPLUS UCL 1007 25 % (tensioactivo sólido a 25° C).

Granulado C: Glifosato de (mono)amonio 79,5 %, GERAPON T-77 20,5 % (tensioactivo sólido a 25° C).

Los resultados de la eficacia herbicida, al cabo de 20 días, sobre las malezas indicadas previamente, se indican en la siguiente Tabla 1, en la cual las dosis están expresadas en Kg de herbicida/hectárea y el Promedio de Control corresponde al porcentaje (%) promedio del daño de las



malezas.

Tabla 1

Formulaci ón	Dosis	Cardo	Mostacill as	Lamiu m	Abrepu ño	Apio	Promedi o de Control
Granulado A	1,0	50	50	50	60	50	52
	1,5	60	60	60	60	60	60
	2,0	60	60	60	60	60	60
Granulado B	1,0	70	70	70	70	70	70
	1,5	75	80	70	80	80	77
	2,0	75	80	70	80	80	77
Granulado C	1,0	60	60	60	60	60	60
	1,5	75	70	70	75	70	72
	2,0	75	75	80	80	80	78

Al cabo de 60 días se obtuvieron los resultados que se indican a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

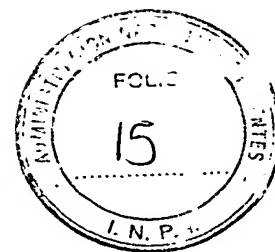
Formulaci ón	Dosis	Cardo	Mostacill as	Lamiu m	Abrepu ño	Apio	Promedi o de Control
Granulado A	1,0	100	90	100	100	97,5	97,5
	1,5	100	97,5	100	100	100	99,5
	2,0	100	97,5	100	100	100	99,5
Granulado B	1,0	100	97,5	100	100	100	99,5
	1,5	100	100	100	100	100	100
	2,0	100	100	100	100	100	100
Granulado C	1,0	100	97,5	100	100	100	99,5
	1,5	100	97,5	100	100	100	99,5
	2,0	100	100	100	100	100	100

Análisis de los resultados:

En las evaluaciones al cabo de 20 días se destacan en general los formulados de los granulados B y C en las dosis de 1,5 a 2 Kg/ha de herbicida aplicado.

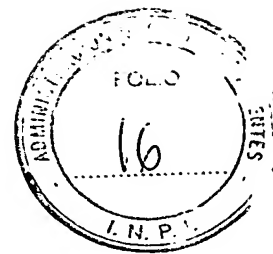
En las evaluaciones al cabo de 60 días se destaca la tolerancia de las mostacillas al herbicida, mientras que las formulaciones B y C muestran en general una mejor eficacia herbicida que la formulación A.

Conclusión en base a los resultados de campo:



Como puede observarse el uso de un tensioactivo sólido en la fabricación de gránulos de Glifosato como sal de monoamonio, no presentó inconvenientes con respecto a la disolución de los mismos en el agua utilizada en el campo durante los ensayos.

Por otra parte, los gránulos obtenidos con dichos tensioactivos presentaron una actividad herbicida similar o superior a los fabricados con tensioactivos líquidos, lo cual indica además una acción humectante de dichos tensioactivos sobre la capacidad de absorción del herbicida sobre las plantas, similar o superior a los herbicidas de Glifosato formulados con tensioactivos líquidos.



REIVINDICACIONES

1.- Una formulación herbicida sólida de N-fosfonometilglicina, bajo la forma de polvo, gránulos o escamas, soluble o dispersable en agua, **caracterizada** porque contiene Glifosato (N-fosfonometilglicina) bajo la forma de sal hidrosoluble y que comprende además, 5 % a 30 %, en peso, de uno o más tensioactivos hidrosolubles, compatibles con el Glifosato, y que son sólidos a temperatura ambiente, es decir en torno a los 25° C.

2.- Una formulación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el, o los tensioactivos sólidos a 25° C, pertenecen a algunas de las siguientes familias químicas:

- Alcanolamidas
- Alquil aril sulfonatos
- Aminas y amidas sulfonatadas
- Alquilfenoles etoxilados
- Alcoholes carboxilados
- Acidos grasos etoxilados
- Alcoholes etoxilados
- Alcoholes sulfatados
- Derivados de Azucar y Glucosa
- Derivados de Sorbitol
- Esteres fosfatos
- Imidazolina y sus derivados
- Lecitina y sus derivados
- Lignina y sus derivados



- Polímero block (óxido de etileno y de propileno)
- Sulfatos de alcoholes etoxilados
- Sulfatos de ácidos grasos
- Sulfonatos de naftaleno y alquilnaftaleno
- Sulfonatos de dodecil y tridecibencenos
- Tauratos y sus derivados

3.- Una formulación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque contiene la sal de amonio, sodio o potasio del Glifosato.

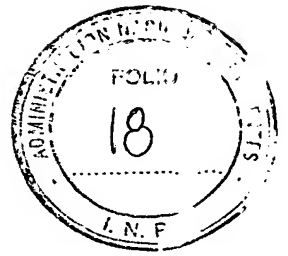
4.- Una formulación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque de preferencia contiene entre 5 % y 30 %, en peso, del agente humectante.

5.- Una formulación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el punto de fusión de los agentes tensioactivos es superior a 30° C.

6.- Procedimiento para preparar las formulaciones herbicidas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende:

- a) mezclar la N-fosfonometilglicina con una cantidad equimolar de la base de neutralización y con entre 5 % y 30 %, en peso, con respecto al peso seco de la mezcla final, del agente tensioactivo sólido a 25° C,
- b) amasar o mezclar la formulación resultante hasta homogeneización completa de la mezcla, y
- c) procesar la mezcla resultante hasta la obtención del formulado deseado, en polvo, gránulos o escamas.

7.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque:



el procesamiento de la etapa c) comprende extrudir la mezcla homogénea y secar la pellets resultantes hasta un contenido de humedad $\leq 0,5$ %, en peso.

8.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque:

el procesamiento de la etapa c) comprende secar la mezcla homogénea hasta un contenido de humedad $\leq 0,5$ %, en peso, y moler el producto resultante hasta la granulometría deseada.

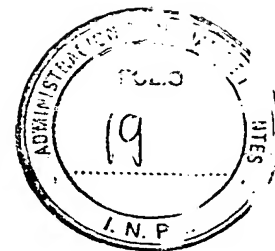
9.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque:

el procesamiento de la etapa c) comprende granular la mezcla homogénea hasta la distribución de tamaños deseada y secar los gránulos obtenidos hasta un contenido de humedad $\leq 0,5$ %, en peso.

BUENOS AIRES, NOVIEMBRE DE 2002.

OBLIGADO y Cía. Ltda.

Ana Aulmann
ANA MARIA AULMANN
M - 632



RESUMEN

Se describe una formulación herbicida sólida de N-fosfonometilglicina, bajo la forma de polvo, gránulos o escamas, soluble o dispersable en agua, que contiene Glifosato (N-fosfonometilglicina) bajo la forma de sal hidrosoluble y que comprende además, 5 % a 30 %, en peso, de uno o más agentes tensioactivos, solubles en agua, compatibles con el glifosato y que son sólidos a temperatura ambiente, es decir en torno a los 25° C.

También se describe el procedimiento para preparar dicha formulación herbicida.